

**STYRENE-BASED COPOLYMER FILM FOR LAMINATION**

**Patent number:** JP2001081207  
**Publication date:** 2001-03-27  
**Inventor:** KOGURE MASAMI; FUNAKI KEISUKE; UCHIDA TAKAAKI  
**Applicant:** IDEMITSU PETROCHEMICAL CO  
**Classification:**  
- **international:** C08J5/18; B29C55/12; B32B27/30; C08L25/04; B29L7/00; C08J5/18; B29C55/12; B32B27/30; C08L25/00; (IPC1-7): C08J5/18; B29C55/12; B32B27/30; C08L25/04; B29L7/00  
- **european:**  
**Application number:** JP19990263643 19990917  
**Priority number(s):** JP19990263643 19990917

**Report a data error here**

**Abstract of JP2001081207**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To improve laminate properties such as peel strength and heat seal characteristics without affecting the inherent characteristics by specifying the weight average molecular weight, crystallinity and dynamic friction coefficient of a film comprising a styrene-alkylstyrene copolymer having a specific alkylstyrene content and a syndiotactic structure. **SOLUTION:** An alkylstyrene content is set at 1-20 mol%. A weight average molecular weight is set at 100,000-300,000, a crystallinity is set at 25% or more, and a dynamic friction coefficient is set at 0.2-0.7. A styrenealkylstyrene copolymer is a copolymer of styrene and a comonomer such as methylstyrene (for example, p-methylstyrene) and ethylstyrene, which has syndiotacticity, and at least one alkylstyrene is included. The copolymer film is a biaxially oriented film and preferably has a thickness of 2-100  $\mu$  m. The copolymer is molten, filtered, extruded, cooled and biaxially oriented.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-81207

(P2001-81207A)

(43) 公開日 平成13年3月27日 (2001.3.27)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 J 5/18	C E T	C 0 8 J 5/18	C E T 4 F 0 7 1
B 2 9 C 55/12		B 2 9 C 55/12	4 F 1 0 0
B 3 2 B 27/30		B 3 2 B 27/30	B 4 F 2 1 0
C 0 8 L 25/04		C 0 8 L 25/04	4 J 0 0 2
// B 2 9 L 7:00			
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁)			

(21) 出願番号 特願平11-263643

(22) 出願日 平成11年9月17日 (1999.9.17)

(71) 出願人 000183657

出光石油化学株式会社

東京都墨田区横網一丁目6番1号

(72) 発明者 木暮 真己

千葉県市原市姉崎海岸1番地1

(72) 発明者 舟木 圭介

千葉県市原市姉崎海岸1番地1

(72) 発明者 内田 隆明

千葉県市原市姉崎海岸1番地1

(74) 代理人 100081765

弁理士 東平 正道

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 積層用スチレン系共重合体フィルム

(57) 【要約】

【課題】 シンジオタクチックスチレン系重合体フィルムの特性を阻害することなく、剥離強度、ヒートシール性等のラミネート特性を向上させた積層用スチレン系共重合体フィルム及び積層体を提供する。

【解決手段】 アルキルスチレン含量が1~20モル%のシンジオタクチック構造を有するスチレン-アルキルスチレン共重合体からなり、下記の性質を有する積層用スチレン系共重合体フィルムと積層体。

◎ 重量平均分子量が100,000~300,000

◎ 結晶化度が25%以上

◎ 動摩擦係数が0.2~0.7

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルキルスチレン含量が1～20モル%のシンジオタクチック構造を有するスチレン-アルキルスチレン共重合体からなり、下記の性質を有する積層用スチレン系共重合体フィルム。

① 重量平均分子量が100,000～300,000

② 結晶化度が25%以上

③ 動摩擦係数が0.2～0.7

【請求項2】 アルキルスチレンがp-メチルスチレンである請求項1記載の積層用スチレン系共重合体フィルム。

【請求項3】 前記スチレン系共重合体フィルムが二軸延伸フィルムである請求項1又は2に記載の積層用スチレン系共重合体フィルム。

【請求項4】 前記スチレン系共重合体フィルムの厚みが2～100μmである請求項1～3のいずれかに記載の積層用スチレン系共重合体フィルム。

【請求項5】 熱可塑性樹脂、アルミ箔及び紙から選ばれる被積層物と請求項1～4のいずれかに記載のスチレン系共重合体フィルムとの積層体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は積層用スチレン系共重合体フィルム及び積層体に関し、更に詳しくは、紙、アルミ箔、熱可塑性樹脂との積層に適した積層用スチレン系共重合体フィルム及び積層体に関する。

## 【0002】

【従来技術】シンジオタクチックスチレン系重合体フィルム、特に延伸フィルムは耐熱性、電気特性、耐溶剤性、剛性、透明性、易カット性、デッドフォールド性、耐湿性、離型性に優れ、その製造方法及びその用途に関して種々の提案がなされている（特開平6-57013号公報、特開平6-57014号公報、特開平6-57015号公報、特開平6-57016号公報、特開平6-57017号公報、特開平6-64036号公報、特開平6-64037号公報、特開平6-65399号公報、特開平6-65400号公報、特開平6-65401号公報、特開平6-65402号公報、特開平6-80793号公報、特開平6-91748号公報、特開平6-91749号公報、特開平6-91750号公報、特開平6-91750号公報、特開平6-99485号公報、特開平6-100711号公報、特開平6-106616号公報、特開平6-107812号公報、特開平6-107813号公報、特開平6-114924号公報、特開平6-114925号、特開平7-24911号公報、特開平7-32468号公報、特開平7-32470号公報、特開平7-33887号公報、特開平7-47600号公報、特開平7-149922号公報等）。

【0003】しかしながら、従来のシンジオタクチック

スチレン系重合体フィルムを包装用途向け等を使用する場合には、ヒートシール性の付与が必要であるが、該フィルムは耐熱性、離型性に優れていることから、ポリオレフィン等の熱可塑性樹脂の一般に用いられるヒートシール材との密着性は十分ではなかった。また、シンジオタクチックスチレン系重合体（ホモ体）延伸フィルムにコロナ処理を施した上にドライラミネート接着剤、アンカーコート剤等を塗布後、ポリオレフィンと積層した場合でも、シンジオタクチックスチレン系重合体延伸フィルムとこれらの接着剤との密着性も十分とは言えなかった。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記観点からなされたもので、シンジオタクチックスチレン系重合体フィルムの特性を阻害することなく、剥離強度、ヒートシール性等のラミネート特性を向上させた積層用スチレン系共重合体フィルム及び積層体を提供することを目的とするものである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記問題点を解消すべく鋭意検討の結果、コモノマーとして特定量のアルキルスチレンを使用し、フィルムの結晶化度、重量平均分子量及び動摩擦係数を調整することにより、上記本発明の目的を効果的に達成しうることを見出し本発明を完成させたものである。

【0006】すなわち、本発明の要旨は下記のとおりである。

1. アルキルスチレン含量が1～20モル%のシンジオタクチック構造を有するスチレン-アルキルスチレン共重合体からなり、下記の性質を有する積層用スチレン系共重合体フィルム。

① 重量平均分子量が100,000～300,000

② 結晶化度が25%以上

③ 動摩擦係数が0.2～0.7

2. アルキルスチレンがp-メチルスチレンである上記1記載の積層用スチレン系共重合体フィルム。

3. 前記スチレン系共重合体フィルムが二軸延伸フィルムである上記1又は2に記載の積層用スチレン系共重合体延伸フィルム。

4. 前記スチレン系共重合体フィルムの厚みが2～100μmである上記1～3のいずれかに記載の積層用スチレン系共重合体フィルム。

5. 熱可塑性樹脂、アルミ箔及び紙から選ばれる被積層物と上記1～4のいずれかに記載のスチレン系共重合体フィルムとの積層体。

## 【0007】

【発明の実施の形態】以下に本発明について詳細に説明する。まず、本発明のスチレン系共重合体フィルムの材料について説明する。本発明においては、アルキルスチレン含量が1～20モル%のシンジオタクチック構造を

有するスチレン-アルキルスチレン共重合体をフィルム  
の材料として使用する。

【0008】本発明におけるシンジオタクチック構造の  
スチレン系重合体に於けるシンジオタクチック構造と  
は、立体化学構造がシンジオタクチック構造、即ち炭素  
-炭素結合から形成される主鎖に対して側鎖であるフェ  
ニル基や置換フェニル基が交互に反対方向に位置する立  
体構造を有するものであり、そのタクティシティーは同  
位体炭素による核磁気共鳴法 ( $^{13}\text{C}$ -NMR法) により  
定量される。 $^{13}\text{C}$ -NMR法により測定されるタクティ  
シティーは、連続する複数個の構成単位が存在割合、例  
えば2個の場合はダイアッド、3個の場合はトリアッ  
ド、5個の場合はペンタッドによって示すことができる  
が、本発明にいうシンジオタクチック構造を有するスチ  
レン-アルキルスチレン共重合体とは、通常はラセミダ  
イアッドで75%以上、好ましくは85%以上、若しく  
はラセミペンタッドで30%以上、好ましくは50%以  
上のシンジオタクティシティーを有するスチレンとメチ  
ルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、  
ブチルスチレン、フェニルスチレン、ビニルスチレン等  
のコモノマーとの共重合体であり、アルキルスチレン種  
が少なくとも一種含まれていなければならない。

【0009】なお、これらのコモノマーとして、好まし  
くは、p-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-  
tert-ブチルスチレン、p-エチルスチレン、m-  
エチルスチレン、p-ビニルスチレン、m-ビニルスチ  
レンを挙げることができ、特にp-メチルスチレンが好  
ましい。このようなシンジオタクチック構造を有するス  
チレン系共重合体は、例えば、不活性炭化水素溶媒中ま  
たは溶媒の不存在下に、チタン化合物及び水とトリアル  
キルアルミニウムの縮合生成物を触媒として、スチレン  
系モノマーを重合することにより製造することができる  
(特開昭62-187708号公報)。

【0010】本発明のスチレン系共重合体フィルムに  
は、その目的を阻害しない範囲で滑剤、他の熱可塑性樹  
脂、酸化防止剤、無機充填剤、ゴム、相溶化剤、着色  
剤、架橋剤、架橋助剤、核剤、可塑剤などを添加するこ  
ともできる。滑剤としては、例えば無機微粒子を用いる  
ことができる。ここで、無機微粒子とは、周期表で、第  
1族、第2族、第4族、第6族、第7族、第8族、第9  
族、第10族、第11族、第12族、第13族、第14  
族の酸化物、水酸化物、硫化物、窒素化合物、ハロゲン化  
物、炭酸塩、硫酸塩、酢酸塩、燐酸塩、亜燐酸塩、有機  
カルボン酸塩、珪酸塩、チタン酸塩、硼酸塩及びそれら  
の含水化合物、それらを中心とする複合化合物、天然鉱  
物粒子を示す。

【0011】具体的には、弗化リチウム、硼砂(硼酸ナ  
トリウム含水塩)等の1族元素化合物、炭酸マグネシウ  
ム、燐酸マグネシウム、酸化マグネシウム(マグネシ  
ア)、塩化マグネシウム、酢酸マグネシウム、弗化マグネ

シウム、チタン酸マグネシウム、珪酸マグネシウム、珪  
酸マグネシウム含水塩(タルク)、炭酸カルシウム、燐酸  
カルシウム、亜燐酸カルシウム、硫酸カルシウム(石  
膏)、酢酸カルシウム、テレフタル酸カルシウム、水酸化  
カルシウム、珪酸カルシウム、弗化カルシウム、チタン  
酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、炭酸バリウ  
ム、燐酸バリウム、硫酸バリウム、亜燐酸バリウム等の  
第2族元素化合物、二酸化チタン(チタニア)、一酸化チ  
タン、窒化チタン、二酸化ジルコニウム(ジルコニア)、  
一酸化ジルコニウム等の第4族元素化合物、二酸化モリ  
ブデン、三酸化モリブデン、硫化モリブデン等の第6族  
元素化合物、塩化マンガン、酢酸マンガン等の第7族元  
素化合物、塩化コバルト、酢酸コバルト等の第9族元素  
化合物、沃化第一銅等の第11族元素化合物、酸化亜  
鉛、酢酸亜鉛等の第12族元素化合物、酸化アルミニウ  
ム(アルミナ)、水酸化アルミニウム、弗化アルミニウ  
ム、アルミノシリケート(珪酸アルミナ、カオリン、カ  
オリナイト)等の第13族元素化合物、酸化珪素(シリ  
カ、シリカゲル)、石墨、カーボン、グラファイト、ガラ  
ス等の第14族元素化合物、カーナル石、カイナイト、  
雲母(マイカ、キンウンモ)、パイロースズ等の天然鉱物  
の粒子を挙げることができる。

【0012】ここで用いる無機微粒子の平均粒径は、特  
に制限はないが、好ましくは0.01~3 $\mu\text{m}$ 、成形品  
中の含量は0.001~5重量%、好ましくは0.00  
5~3重量%である。この無機微粒子は最終的な成形品  
に含有されるが、含有される方法に限定はない。例え  
ば、重合中の任意の過程で添加あるいは析出させる方  
法、溶融押出する任意の過程で添加する方法を挙げること  
ができる。

【0013】本発明において上記のスチレン系重合体  
に、添加できる他の熱可塑性樹脂としては各種のもの  
があるが、例えば、アタクチック構造のスチレン系重合  
体、アイソタクチック構造のスチレン系重合体、ポリフ  
ェニレンエーテル等を挙げることができる。これらの樹  
脂は前述のシンジオタクチック構造のスチレン系重合体  
と相溶しやすく、延伸用予備成形体を作成するときの結  
晶化の制御に有効で、その後の延伸性が向上し、延伸条  
件の制御が容易で、且つ力学物性に優れたフィルムを得  
ることができる。このうち、アタクチック構造および/  
またはアイソタクチック構造のスチレン系重合体を含む  
場合は、シンジオタクチック構造のスチレン系重合  
体と同様の単量体からなるものが好ましい。また、こ  
れら相溶性樹脂成分の含有割合は1~70重量%、特に  
2~50重量%とすればよい。ここで相溶性樹脂成分の  
含有割合が70重量%を超えると、シンジオタクチック  
構造のスチレン系重合体の長所である耐熱性等が損なわ  
れることがあるため好ましくない。

【0014】また、本発明で用いられる上記のスチレン  
系重合体に添加し得る他の樹脂であって、非相溶性樹脂

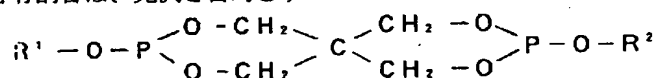
としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリペンテン等のポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル、ナイロン6やナイロン6, 6等のポリアミド、ポリフェニレンスルフィド等のポリチオエーテル、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリイミド、テフロン等のハロゲン化ビニル系重合体、ポリメタクリル酸メチル等のアクリル系重合体、ポリビニルアルコール等、上記相溶性の樹脂以外はすべて相当し、さらに、上記相溶性の樹脂を含む架橋樹脂を挙げることができる。これらの樹脂は、本発明に用いられるシンジオタクチック構造のスチレン系重合体と非相溶であるため、少量含有する場合、シンジオタクチック構造のスチレン系重合体中に島のように分散させることができ、延伸後に程良い光沢を与えたり、表面のすべり性を改良するのに有効である。これら非相溶性樹脂成分の含有割合は、光沢を目的とす

る場合は2～50重量%、表面性の制御を目的とする場合は0.001～5重量%が好ましい。また、製品として使用する温度が高い場合は、比較的耐熱性のある非相溶性樹脂を用いることが好ましい。

【0015】酸化防止剤としてはリン系酸化防止剤、フェノール系酸化防止剤又は硫黄系酸化防止剤を用いることができる。このような酸化防止剤を用いることにより、熱安定性のよいポリスチレン系樹脂組成物が得られる。ここでリン系酸化防止剤としては種々のものを挙げることができるが、モノホスファイトやジホスファイト等であることを問わない。モノホスファイトとしてはトリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト；トリス(モノおよびジ-ノニルフェニル)ホスファイト等を挙げることができる。またジホスファイトとしては、一般式

【0016】

【化1】



【0017】〔式中、R<sup>1</sup> 及びR<sup>2</sup> は同一でも異なってもよく、それぞれ炭素数1～20のアルキル基、炭素数3～20のシクロアルキル基あるいは炭素数6～20のアリール基を示す。〕で表わされるホスファイトが用いられ、具体例としては、ジステアрилペンタエリスリトールジホスファイト；ジオクチルペンタエリスリトールジホスファイト；ジフェニルペンタエリスリトールジホスファイト；ビス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト；ビス(2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト；ジシクロヘキシルペンタエリスリトールジホスファイト；トリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト；テトラキス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)-4, 4'-ビフェニレンホスフォナイトなどを挙げることができる。これらの中でもビス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト；ビス(2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト；トリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト；テトラキス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)-4, 4'-ビフェニレンホスフォナイトが好ましく用いられる。

【0018】また、フェノール系酸化防止剤としては種々のものを使用することができるが、具体的には、ジアルキルフェノール、トリアルキルフェノール、ジフェニルモノアルコキシフェノール、テトラアルキルフェノール等が用いられる。ジアルキルフェノールとしては、2, 2'-メチレンビス(6-tert-ブチル-4-

メチルフェノール)；1, 1-ビス(5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)ブタン；2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-シクロヘキシルフェノール)；4, 4'-チオビス(6-tert-ブチル-3-メチルフェノール)；2, 2-ビス(5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)-4-n-ドデシルメルカプト-ブタンなどを挙げることができる。トリアルキルフェノールとしては、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール；2, 2'-メチレンビス(6-tert-ブチル-4-エチルフェノール)；2, 2'-メチレンビス[4-メチル-6-(α-メチルシクロヘキシル)フェノール]；2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-ノニルフェノール)；1, 1, 3-トリス-(5-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-2-メチルフェニル)ブタン；エチレングリコール-ビス[3, 3-ビス(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ブチレート]；1-1-ビス(3, 5-ジメチル-2-ヒドロキシフェニル)-3-(n-ドデシルチオ)-ブタン；1, 3, 5-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2, 4, 6-トリメチルベンゼン；2, 2-ビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)マロン酸ジオクタデシルエステル；n-オクタデシル-3-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルフェニル)プロピオネート；テトラキス[メチレン(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシヒドロキシナメート)]メタン；3, 9-ビス[1, 1-ジメチル-2-(β-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェ

ニル) プロピオニルオキシ) エチル-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ〔5, 5〕ウンデカン; トリス-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) イソシアヌレート等を挙げることができる。また、ジフェニルモノアルコキシフェノールとしては2, 6-ジフェニル-4-メトキシフェノール等を挙げることができ、テトラアルキルフェノールとしてはトリス-(4-tert-ブチル-2, 6-ジ-メチル-3-ヒドロキシベンジル) -イソシアヌレート等を挙げることができる。

【0019】更に硫黄系酸化防止剤としては、チオエテル系のものが好ましく、具体的にはジラウリル-3, 3'-チオジプロピオネート; ジミリスチル-3, 3'-チオジプロピオネート; ジステアリル-3, 3'-チオジプロピオネート; ペンタエリスリトール-テトラキス-(β-ラウリル-チオプロピオネート); ビス〔2-メチル-4-(3-n-アルキルチオプロピオニルオキシ)-5-tert-ブチルフェニル〕スルフィド; 2-メルカプトベイズイミダゾール等を挙げることができる。これらの中でも特にペンタエリスリトール-テトラキス-(β-ラウリル-チオプロピオネート) が好ましい。

【0020】また、本発明のスチレン系共重合体フィルム中には、必要に応じて、テフロン、メラミン樹脂、スチレン、ビニルスチレン共重合体、アクリル系レジンを及びこれらの架橋体などの有機粒子を含有させることができる。次に、本発明のスチレン系共重合体フィルムの物性について説明する。本発明のスチレン系共重合体フィルムのアルキルスチレンの含量は1~20モル%、好ましくは3~20モル%、さらに好ましくは3~18モル%である。アルキルスチレン量が少なすぎると、積層時のラミ密着性が十分でなく、多すぎると、結晶化度の25%以上のフィルムが得られにくく、ヒートシール後の外観不良が生じる。なお、アルキルスチレン含有量は重合時のモノマー比により調整することができる。

【0021】本発明のスチレン系共重合体フィルムの重量平均分子量(Mw)は、100,000~300,000で、好ましくは150,000~300,000である。分子量が低すぎると、引張強度が低く、結果として積層体の剥離強度が低い等の問題が生じる場合がある。分子量が高すぎると、フィルムを製造する場合、押し出し時の熱分解により分解物が発生し、その分解物により剥離強度が低い等の問題が生じる場合がある。

【0022】なお、重量平均分子量はフィルムの値であり、シンジオタクチックスチレン系重合体ではフィルム加工中の分子量低下に応じた原料のシンジオタクチックスチレン系重合体レジンの重量平均分子量を適宜選択すればよい。本発明のスチレン系共重合体フィルムの結晶化度(Xc)は25%以上、好ましくは30%以上である。結晶化度が25%未満では、積層後のヒートシール耐熱が十分でない。結晶化度は延伸フィルムであれば、

延伸温度、延伸倍率、熱処理条件を調整することにより達成できる。

【0023】本発明のスチレン系共重合体フィルムの動摩擦係数は、0.2~0.7である。0.2未満では、フィルム及び積層体での巻きずれが生じやすい。0.7を超えると、積層時のラミネーターでのロールとの滑り不良によりフィルム破断が生じたり、長尺ロールとして巻き取りにくい場合がある。なお、動摩擦係数は、微粒子の添加量、微粒子の種類、微粒子のサイズ及び延伸条件などにより達成できる。

【0024】本発明においては、スチレン系共重合体フィルムの厚みは2~100μmの範囲とした方が好ましい。2μm未満であると、断熱性が充分でない場合があり、100μmを超えると、フィルムとして剛性が高く製袋しにくい場合があり好ましくない。さらに好ましい範囲は、5~80μmである。

【0025】なお、フィルムについての上記の物性値は、下記の方法により測定されたものである。

#### (1) 重量平均分子量(Mw)

アタクチックポリスチレンを標準物質として用いたGPC(ウォーターズ社製150C型、1, 2, 4-トリクロルベンゼン、カラムTOSO GMHHR-H(S) HT、温度145℃、濃度0.2%(w/v))から求めた。

#### (2) 結晶化度(Xc)

示差走査熱量計にて20℃/分の昇温速度で測定された融解エンタルピー(J/g)、冷結晶化エンタルピー(J/g)より次式で計算した。結晶化度(%) =  $100 \times (\text{融解エンタルピー} - \text{冷結晶化エンタルピー}) / 53$ 。なお、結晶化度100%の場合の融解エンタルピーとして、シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体では53 J/gを用いて計算した。

#### (3) 動摩擦係数

JIS K 7125に準拠して測定した。

【0026】本発明のスチレン系共重合体のフィルムは、延伸法、キャストフィルム法、インフレーション法により製造できるが、延伸法により製造された延伸フィルム、特に二軸延伸フィルムが好適である。スチレン系共重合体延伸フィルムを得るには、従来の熱可塑性樹脂に用いられている種々の方法により製造することができるが、上記物性を有する延伸フィルムを効率的に得るには、下記の方法によるのが好ましい。

【0027】まず、シンジオタクチック構造を有するスチレン系共重合体を330℃以下、60分未満で溶融炉過しながら押出し、冷却、二次延伸の順で処理を行う。すなわち、シンジオタクチック構造を有するスチレン系共重合体を成形素材として、これを通常は押出成形して、延伸用予備成形体(フィルム、シート又はチューブ)とする。この成形にあつては、上記成形素材の加熱溶融したもの溶融炉過しながら押出成形機にて所定形

状に成形する。ここで用いる押出成形機は、一軸押出成形機、二軸押出成形機のいずれでもよく、ベント付き、ベント無しのいずれでもよい。また、熔融濾過は、金属繊維等により構成されたフィルターを用いることが好ましく、その空孔サイズは、5～100 $\mu$ mであることがより好ましい。この熔融濾過により異物数を低減することができるが、その熱履歴によって上記スチレン系重合体の一部が熱分解するために揮発分(残留モノマー成分)が増加する。この揮発分は後述の熱処理により低減されるが、濾過工程での揮発分の増加を可能な限り抑制するため、濾過温度は330℃以下、好ましくは250～320℃の範囲で滞留時間60分未満とすることが好ましい。

【0028】またここで押出条件は、特に制限はなく、種々の状況に応じて適宜選定すればよいが、好ましくは温度を成形素材の融点～分解温度より50℃高い温度の範囲で選定し、剪断応力を $5 \times 10^6$  dyne/cm<sup>2</sup>以下とする。用いるダイはTダイ、円環ダイ等をあげることができる。本発明のスチレン系重合体フィルムはの製造方法では、上記押出成形後、得られた延伸用予備成形体を冷却固化する。この際の冷媒は、気体、液体、金属ロール等各種のものを使用することができる。金属ロール等を用いる場合、エアナイフ、エアチャンバー、タッチロール、静電ビニング等の方法によると、厚みムラや波うち防止に効果的である。

【0029】冷却固化の温度は、通常は0℃～延伸用予備成形体のガラス転移温度より30℃高い温度の範囲、好ましくはガラス転移温度より70℃低い温度～ガラス転移温度の範囲である。また冷却速度は200～3℃/秒の範囲で適宜選択する。冷却、固化した予備成形体は二軸延伸されるが、この際、縦方向及び横方向に同時に延伸してもよいが、任意の順序で逐次延伸してもよい。また延伸は一段で行ってもよく、多段で行ってもよい。この延伸倍率は面積比で2倍以上、好ましくは3倍以上である。

【0030】ここで延伸方法としては、テンターによる方法、ロール間で延伸する方法、気体圧力を利用してバブリングによる方法、圧延による方法など種々のものが使用でき、これらを適当に選定あるいは組み合わせて適用すればよい。延伸温度は、一般には予備成形体のガラス転移温度と融点の間で設定すればよい。また延伸速度は、通常は $1 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^5$  %/分、好ましくは $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^5$  %/分である。

【0031】本発明では、上述の如き条件で延伸して得られた延伸処理後のフィルムに、下式(I)

$$A = \Sigma [T \times t / d^2] \quad \cdots (I)$$

(式中、Tは熱処理温度(K)、tは熱処理時間(秒)、dはフィルム厚( $\mu$ m))を示す。)で表される処理度Aが $1 \times 10^{-1}$ 以上 $5 \times 10^2$ 以下、好ましくは $5 \times 10^{-1}$ 以上 $3 \times 10^2$ 以下となるように熱処理を施

す。

【0032】熱処理は、通常行われている方法で行うことができるが、この延伸フィルムを緊張状態、弛緩状態あるいは制限収縮状態の下で、該フィルムのガラス転移温度～融点、好ましくは融点より100℃低い温度～融点直前の温度範囲にて、0.5～120秒間保持することによって行えばよい。なお、この熱処理は、上記範囲内で条件を変えて二回以上行うことも可能である。また、この熱処理はアルゴンガス、窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気下で行ってもよい。

【0033】最後に、本発明においては、熱可塑性樹脂、アルミ箔及び紙(以下、被積層物という。)と上記のフィルムとの積層体も含まれる。被積層物として、ポリエチレン、ポリプロピレン、それらの共重合体等のポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミドなどの熱可塑性樹脂が好ましい。上記フィルムと被積層物との積層体は、押出ラミネート法、ドライラミネート法、熱ラミネート法などによって製造することができる。

【0034】例えば、予め前記フィルムと被積層物を別々に作製しておき、これらを加熱下にプレスすることによってラミネートする方法がある。このラミネートにあたって、コロナ処理あるいはオゾン処理等によってフィルムを予め処理しておく方が接着性の点からも非常に効果的である。また、層間接着剤(例えば、アクリル系、酢酸ビニル系、エチレン/酢酸ビニル系、ウレタン系、ポリエチレンイミン系、エポキシ系、ポリアセタール系、ポリブタジエン等の接着剤)を使用することもできる。

【0035】また、被積層物として熱可塑性樹脂を使用する場合、予めフィルムを作製しておき、別途Tダイを有する押出機から押し出された熔融状態の熱可塑性樹脂層をこれに貼合せた後、冷却固化する方法もある。本発明の積層体は層間密着性に優れるため、シンジオタクチックポリスチレンの有する耐熱性、電気特性、耐溶剤性、剛性、透明性、易カット性、デッドフォールド性、耐湿性を損なうことなく、被積層物の特性が付与されたものである。なお、本積層体は、さらにポリオレフィン、ポリアミド等の熱可塑性樹脂、アルミ箔、紙等を積層する基材としても有用であり、薬剤包装、食品包装、粘着テープ、離型フィルム、ラベル等の用途に使用される。

【0036】

【実施例】以下に、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。

参考例1

〔重合触媒の調製〕十分に乾燥させ窒素置換した内容積100ミリリットルのガラス製容器に、トリブチルアルミニウム3.8ミリモル、メチルアルミノキサン16.8ミリモル及びオクタヒドロフルオレニルチタントリメ

トキシド0.15ミリモルを入れ、トルエンを加えることにより総量で50ミリリットルにし、チタン濃度で3ミリモル/リットルになるようにした。各成分を混合後、触媒として用いた。

#### 【0037】製造例1

〔スチレン-p-メチルスチレン共重合体の製造〕十分に乾燥させ窒素置換した内容積10リットルの反応容器に、スチレン4.5kg、p-メチルスチレン0.5kg、トリエチルアルミニウムをスチレン/トリエチルアルミニウム(重量比)=350,000/100になるように入れ、十分に攪拌した。スチレン、p-メチルスチレン及びトリエチルアルミニウムの混合物を80℃まで昇温させた後、参考例1で調製した触媒21ミリリットルをその混合物に加え重合を開始させた。1時間後、メタノールを加えて重合を停止させた。得られた重合体をメタノールで洗浄後、200℃、2時間乾燥させた。収量1,130g、重量平均分子量19.7万であった。得られた重合体中のp-メチルスチレン含量を<sup>1</sup>H-NMRを用いて測定したところ10.3モル%であった。

#### 製造例2

〔スチレン-p-メチルスチレン共重合体の製造〕重合温度を73℃、スチレンを4.7kg、p-メチルスチレンを0.3kgとしたこと以外は製造例1と同様に実施した。収量1,210g、重量平均分子量26.3万であった。得られた重合体中のp-メチルスチレン含量を<sup>1</sup>H-NMRを用いて測定したところ5.9モル%であった。

#### 【0038】製造例3

〔スチレン-p-メチルスチレン共重合体の製造〕スチレンを4.85kg、p-メチルスチレンを0.15kgとしたこと以外は製造例1と同様に実施した。収量1,120g、重量平均分子量25.8万であった。得られた重合体中のp-メチルスチレン含量を<sup>1</sup>H-NMRを用いて測定したところ3.2モル%であった。

#### 製造例4

〔スチレン-p-tert-ブチルスチレン共重合体の製造〕スチレン量を4.85kgにし、p-メチルスチレンをp-tert-ブチルスチレン0.15kgとしたこと以外は製造例1と同様に実施した。収量1,050g、重量平均分子量25.2万であった。得られた重合体中のp-tert-ブチルスチレン含量を<sup>1</sup>H-NMRを用いて測定したところ3.1モル%であった。

#### 【0039】製造例5

〔スチレン単独重合体の製造〕十分に乾燥させ窒素置換した内容積10リットルの反応容器に、スチレン5kg、トリエチルアルミニウムをスチレン/トリエチルアルミニウム(重量比)=350,000/100になるように入れ、十分に攪拌した。スチレン及びトリエチルアルミニウムの混合物を80℃まで昇温させた後、参考

例1で調製した触媒21ミリリットルをその混合物に加え重合を開始させた。1時間後、メタノールを加えて重合を停止させた。得られた重合体をメタノールで洗浄後、200℃、2時間乾燥させた。収量1,230g、重量平均分子量20.7万であった。

#### 製造例6

〔スチレン-p-メチルスチレン共重合体の製造〕スチレンを3.5kg、p-メチルスチレンを1.5kgとしたこと以外は製造例1と同様に実施した。収量1,023g、重量平均分子量21.2万であった。得られた重合体中のp-メチルスチレン含量を<sup>1</sup>H-NMRを用いて測定したところ29.1モル%であった。

#### 【0040】製造例7

〔スチレン-p-メチルスチレン共重合体の製造〕重合温度を90℃、トリエチルアルミニウムをスチレン/トリエチルアルミニウム(重量比)=350,000/200になるように添加したこと以外は製造例1と同様に実施した。収量940g、重量平均分子量11.2万であった。得られた重合体中のp-メチルスチレン含量を<sup>1</sup>H-NMRを用いて測定したところ10.4モル%であった。

#### 製造例8

〔スチレン-p-メチルスチレン共重合体の製造〕重合温度を80℃、トリエチルアルミニウムを添加せずに重合を行ったこと以外は製造例1と同様に実施した。収量1,270g、重量平均分子量43.2万であった。得られた重合体中のp-メチルスチレン含量を<sup>1</sup>H-NMRを用いて測定したところ9.9モル%であった。

#### 【0041】実施例1

製造例1で得られたシンジオクチックスチレン系共重合体に、アルミノシリケート(シルトン AMT08, 水澤化学社製)を1,000重量ppm、酸化防止剤としてイルガノックス 1010(チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製)を3,000重量ppm粉体で混合し、300℃にて熔融押出後、ベレットとした。この材料を使用し、滞留時間20分、平均温度295℃で熔融押出後、冷却して非晶性未延伸シートを作成した。この未延伸シートを連続的に縦方向に105℃にて3.5倍、横方向に120℃にて3.8倍に延伸し、210℃にて熱処理した。得られた15μm厚みの延伸フィルムの重量平均分子量は189,000、結晶化度は415、動摩擦係数は0.4であった。

【0042】以上で得られた延伸フィルムの片面にコロナ処理を施し、その面に大日本インキ化学工業製のドライミネート用ポリウレタン系接着剤LX-901とKW-75とを9:1の比率で配合し、連続的に接着剤有効成分として4g/m<sup>2</sup>となるように塗布し、70℃で乾燥させた。さらに、接着剤層の上に低密度ポリエチレン(NUC-8005, 日本ユニカー社製)を300℃にて30μm厚みとなるように押出ラミネーションした。



後、40℃、24時間エージングして積層体を得た。

【0043】この積層体を幅10mmにカットし、90℃の方向で50mm/分の速度で延伸フィルム層を剥がしたときの強度は180g/10mmであった。また、この積層体の低密度ポリエチレン層が内側となるように重ね、JIS Z 1707法に準拠してヒートシール200℃、2秒で行ったところ、延伸フィルム層の外観は良好であった。

#### 【0044】実施例2

実施例1と同様な方法にて10μmの延伸フィルムを作製し、更に40μm厚みの積層体を作製した。評価結果を第1表に示す。

#### 実施例3

実施例1と同様な方法にて40μmの延伸フィルムを作製し、更に90μm厚みの積層体を作製した。ラミネーション評価結果を第1表に示す。

#### 実施例4

製造例2で得られたシンジオタクチックスチレン系共重合体を使用して、延伸倍率を縦方向に3.4倍、横方向に3.6倍とし実施例1と同様に15μm厚みの延伸フィルムを作製し、更に積層体を作製した。ラミネーション評価結果を第1表に示す。

#### 【0045】実施例5

製造例3で得られたシンジオタクチックスチレン系共重合体を使用して、延伸倍率を縦方向に3.3倍、横方向に3.5倍とし実施例1と同様に15μm厚みの延伸フィルムを作製し、更に積層体を作製した。ラミネーション評価結果を第1表に示す。

#### 実施例6

製造例4で得られたシンジオタクチックスチレン系共重合体を使用して、実施例1と同様に15μm厚みの延伸フィルムを作製し、更に積層体を作製した。ラミネーション評価結果を第1表に示す。

#### 比較例1

製造例5で得られたシンジオタクチックスチレン単重合体を使用して、延伸倍率を縦方向に3.2倍、横方向に3.4倍とし実施例1と同様に15μm厚みの延伸フィルムを作製し、更に積層体を作製した。ラミネーション評価結果を第1表に示す。

#### 比較例2

製造例1で得られたシンジオタクチックスチレン系共重合体を使用して、実施例1と同様に40μm厚みの延伸フィルムを作製し、更に90μm厚みの積層体を作製した。ラミネーション評価結果を第1表に示す。

#### 比較例3

製造例6で得られたシンジオタクチックスチレン系共重合体を使用して、実施例1と同様に15μm厚みの延伸フィルムを作製し、更に積層体を作製した。ラミネーション評価結果を第1表に示す。

#### 【0046】比較例4

製造例7で得られたシンジオタクチックスチレン系共重合体を使用して、実施例1と同様に15μm厚みの延伸フィルムを作製し、更に積層体を作製した。ラミネーション評価結果を第1表に示す。

#### 比較例5

実施例1において、アルミノシリケートを添加しなかったこと以外は同様に15μm厚みの延伸フィルムを作製し、更に積層体を作製した。ラミネーション評価結果を第1表に示す。

#### 比較例6

製造例8で得られたシンジオタクチックスチレン系共重合体を使用して、実施例5と同様に15μm厚みの延伸フィルムを作製し、更に積層体を作製した。ラミネーション評価結果を第1表に示す。

#### 【0047】

#### 【表1】

第1表

	シンジオタクチックスチレン系共重合体	フィルム特性				ラミネート特性	
		重量平均分子量	結晶化度(%)	動摩擦係数	厚み(μm)	剝離強度(g/10mm)	ヒートシールテスト外観
実施例1	製造例1	189,000	41	0.4	15	180	○
実施例2	製造例1	189,000	41	0.6	10	150	○
実施例3	製造例1	189,000	41	0.3	40	220	○
実施例4	製造例2	242,000	43	0.4	15	150	○
実施例5	製造例3	235,000	45	0.4	15	120	○
実施例6	製造例4	240,000	43	0.4	15	160	○
比較例1	製造例5	192,000	47	0.4	15	30	○
比較例2	製造例1	189,000	7	0.6	40	40	×(へこみ)
比較例3	製造例6	190,000	24	0.4	15	250	×(しわ)
比較例4	製造例7	95,000	42	0.4	15	60	○
比較例5	製造例1	189,000	41	0.9	15	連続ラミネーション困難	
比較例6	製造例8	312,000	43	0.3	15	70	○

【0048】

【発明の効果】本発明によれば、シンジオタクチックスチレン系重合体フィルムの特性を阻害することなく、剥離強度、ヒートシール性等のラミネート特性を向上させ

た積層用スチレン系共重合体フィルム及び積層体を提供することができる。したがって、食品、薬剤等の包装用フィルム、テープとして好適に用いられ、その工業的利用価値は極めて大きい。

---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F071 AA22X AA76 AA81 AA89  
AF28Y AH04 BA01 BB06  
BB08 BC01 BC12  
4F100 AA19H AA20H AB10B AK06  
AK12A AK51G AL01A BA02  
DG10B EH17 EH172 EH23  
EH233 EH46 EH463 EJ38  
EJ38A EJ382 EJ55 EJ553  
GB17 JA07A JA11A JB16B  
JK06 JL12 YY00A  
4F210 AA07 AA13 AB17 AH54 QA02  
QC06 QG01 QG18 QL17 QW07  
QW21 QW34 QW50  
4J002 BC041 DJ036 EJ007 FD016  
FD077 GF00